

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2001年7月26日(26.07.01)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 01/53550 A1

(51) 国际分类号⁷: C22C 19/00, 14/00, 16/00, 23/00, 1/00

(21) 国际申请号: PCT/CN00/00484

(22) 国际申请日: 2000年11月23日(23.11.00)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 00100505.7 2000年1月20日(20.01.00) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 南开大学
(NANKAI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号, Tianjin 300071 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 高学平(GAO, Xueping) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号南开大学西南村8-302, Tianjin 300071 (CN)。 秦学(QIN, Xue) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号南开大学19-105, Tianjin 300071 (CN)。 吴峰(WU, Feng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区白石桥路7号北京理工大学教工楼宿舍87-12, Beijing 100081 (CN)。 叶世海(YE, Shihai) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号南开大学西南村50-114, Tianjin 300071 (CN)。 刘宏(LIU, Hong) [CN/CN]; 中国天津市南开区白堤路龙兴里8-2-403, Tianjin 300192 (CN)。 袁华堂(YUAN, Huatang) [CN/CN]; 中国天津市南开区白堤路龙兴里5-4-208, Tianjin 300192 (CN)。 宋德瑛(SONG, Deying) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号南开大学北村22-

307, Tianjin 300071 (CN)。 申洋文(SHEN, Panwen) [CN/CN]; 中国天津市卫津路94号南开大学东村36, Tianjin 300071 (CN)。

(74) 代理人: 隆天国际专利商标代理有限公司(LUNG TIN INT'L PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区知春路20号国际企业合作商务大厦504-511室, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: COMPOSITE HYDROGEN STORAGE MATERIAL OF HYDROGEN STORAGE ALLOY/CARBON NANOTUBE AND PRODUCING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 储氢合金/碳纳米管复合储氢材料及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a composite hydrogen storage material, which contains hydrogen storage alloy and carbon nanotube, wherein content range of the hydrogen storage alloy is 1-90 % by weight, said hydrogen storage alloy is one or more of rare earth metal-nickel system AB₅ type, zirconium base, titanium base or rare earth metal-nickel base Laves-phase system AB₂ type, titanium-nickel or titanium-iron system AB type, magnesium base alloy A₂B type or amorphous alloy. The present invention also relates to a method for producing the hydrogen storage alloy, which is the method of catalytic cracking or mechanical complex. The composite hydrogen storage material of the present invention has high capacity, property stability and wide use.

(57) 摘要

本发明涉及复合储氢材料, 它包括储氢合金和碳纳米管, 其中储氢合金的重量含量范围为1~90%; 所述储氢合金是稀土镍系AB₅型、锆基或钛基或稀土镍基Laves相系AB₂型、钛镍系或钛铁系AB型、镁基合金A₂B型、或者非晶合金的任一种或两种以上的二元或多元储氢合金; 本发明还涉及该储氢材料的制备方法, 其是催化裂解或机械复合的方法。本发明的复合储氢材料容量高、性能稳定, 应用广泛。

WO 01/53550 A1

储氢合金/碳纳米管复合储氢材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种储氢材料，特别是储氢合金/碳纳米管复合储氢材料，本发明还涉及该复合储氢材料的制备方法。

背景技术

在温和条件下可逆吸放氢的储氢合金自二十世纪 60 年代末发现以来，人们进行了不断的研究和开发，特别是用于镍氢电池的储氢合金电极材料已经实现了产业化。储氢合金一般分为四类：稀土镍系（ AB_5 型）、钛镍和钛铁系（AB 型）、镁基合金（ A_2B 型）和锆基和钛基 Laves 相系（ AB_2 型）。在一定条件（如温度和压力）下，氢与储氢合金表面接触，氢分子（ H_2 ）被吸附到合金表面并催化解离为氢原子（H）进入到合金晶格间隙中储存起来，当改变外界条件（如温度或/和压力）时，氢原子从合金晶格间隙中扩散到合金表面并复合成氢分子释放出来。各类储氢合金理论储氢容量分别为： AB_5 合金（以 $LaNi_5H_6$ 为例）约为 1.4wt%、AB 合金（以 $TiFeH_{1.9}$ 为例）为 1.8wt%、 A_2B 合金（以 Mg_2Ni 为例）为 3.6wt%、 AB_2 合金（以 $ZrV_2H_{4.5}$ 为例）为 2.0wt%。储氢合金制备方法可通过金属熔炼法、粉末冶金法、机械化合金法、化学还原扩散法和共沉积化学还原扩散法等。

碳纳米管储氢研究最近两年才有报道（Dillon A. C., et al., Nature, 386(1997)377; Chen P., et al., Science, 285(1999)91; Liu C., et al., Science, 286(1999)1127）。氢分子（ H_2 ）在一定条件下进入到碳纳米管储存起来，因条件不同，报道的储氢容量有所差异，从 4wt%到 20wt%。但碳纳米管储氢存在以下缺点，即吸氢压力高（大于 12MPa）、脱氢困难和缺少储氢的平台特征等。最

好的结果为 12MPa 氢压下吸氢达 4.3wt%，在温和条件下只能释放吸氢量的 2/3，即 3wt%。碳纳米管的制备主要有三种方法：电弧放电法、化学气相沉积法和脉冲激光蒸发法，催化剂为 Co、Ni、Fe 和 Y 等金属及其混合物。

发明的公开

本发明的一个目的是提供了一种复合储氢材料，该储氢材料是结合储氢合金和碳纳米管两类储氢材料优点（储氢合金高催化活性和碳纳米管高储氢容量）的储氢合金/碳纳米管复合储氢材料，其克服了现有技术的不足；

本发明的另一目的是提供了所述复合储氢材料的第一种制备方法；

本发明的又一目的是提供了所述复合储氢材料的第二种制备方法；

本发明的又一目的是提供了所述复合储氢材料的第三种制备方法；

本发明的再一目的是提供了所述复合储氢材料的第四种制备方法。

本发明储氢合金/碳纳米管复合储氢材料包括储氢合金和碳纳米管，其中储氢合金的重量含量范围为 1~90%。

本发明所述储氢合金是稀土镍系 AB_5 型、锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB_2 型、钛镍系或钛铁系 AB 型、镁基合金 A_2B 型或者非晶合金的任一种或两种以上的二元或多元储氢合金。

所述储氢合金中稀土镍系 AB_5 型合金组成为 $LNi_{n-x-y-z}Co_xN_yM_z$ ，其中 L 为混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，N 和 M 分别为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn， $4 \leq n \leq 6$ ， $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 2$ ；锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB_2 型合金组成为 $KNi_{a-b-c-d}V_bG_cJ_d$ ，其中 K 为 Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，G 和 J 分别为 Co、Mn、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn， $1.2 \leq a \leq 2.8$ ， $0 \leq b \leq 2$ ， $0 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq d \leq 2$ ；钛镍系或钛铁系 AB 型合金组成为 $HNi_{m-k-j}Fe_kP_j$ ，其中 H 为 Zr、Hf，P 为 Co、Mn、V、Cr、Al、Cu、Zn、Sn， $0.6 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq k \leq 1.5$ ，

$0 \leq j \leq 1$; 镁基合金 A_2B 型合金组成为 $Mg_{g-f}E_fNi_{1-p-q}Co_pT_q$, 其中 E 为 Ca、Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y, T 为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn, $0.8 \leq g \leq 2.5$, $0 \leq f \leq 1$, $0 \leq p \leq 0.6$, $0 \leq q \leq 0.6$ 。

所述非晶合金为包括以上稀土镍系 AB_5 型、锆基或钛基 Laves 相系 AB_2 型、钛镍系和钛铁系 AB 型、镁基合金 A_2B 型的任一种或两种以上的二元或多元非晶合金。

本发明所述碳纳米管是单壁纳米管或多壁纳米管, 碳纳米管外径为 0.5-150nm。

本发明提供的储氢合金/碳纳米管复合储氢材料的制备方法有如下几种:

1) 以储氢合金为催化剂, 碳氢化合物 (或 CO) 裂解制备储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

作为催化剂的储氢合金可选稀土镍系 (AB_5 型)、锆基或钛基 Laves 相系 (AB_2 型)、钛镍系和钛铁系 (AB 型)、镁基合金 (A_2B 型) 和非晶合金的任一种 (或两种以上) 二元或多元储氢合金。储氢合金粒度 $< 70\mu m$ 。经表面处理 (如碱溶液或无机盐溶液) 的储氢合金可获得纳米级的催化点, 反应气体为 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 或 CO。

储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料的制备在固定床气体连续流动式反应装置上进行。将一定量的催化剂在氢气流下升温至 523K~1073K, 保持 10~70 分钟后调温到 673K~1273K, 换成反应气体, 流速 2~40ml/cm².min, 反应 10~70 分钟后停止加热并降温, 收集产物。经 SEM (扫描电镜) 或 XRD (X-衍射) 和 TEM (透射电镜, 样品经超声波处理) 分析测试, 产物为储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

2) 以 Ni、Co、Fe、Cu 等金属任一种或金属混合物为催化剂, 碳氢化合物 (或 CO) 裂解制备碳纳米管, 再将催化剂金属与镁、钛、锆稀土金属或混合稀土金属等反应制备成储氢合金得到储氢合金/

碳纳米管的复合储氢材料。

(A) 将一定量催化剂前驱体 NiO 、 CoO 、 FeO 、 CuO 等中的任一种金属氧化物或几种金属氧化物的混合物，放在固定床气体连续流动式反应装置中，在氢气流下升温至 $523\text{K}\sim 1073\text{K}$ ，保持 $0.5\sim 5$ 小时后调温至 $673\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，换成反应气体，流速 $2\sim 40\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ，反应 $10\sim 70$ 分钟后停止加热并降温，反应气体为 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 等或 CO 。将制得碳纳米管和催化剂金属的混合物与计量的 Mg 粉或 Ti 粉充分混合，放入耐压反应器中，在 $0.2\sim 0.8\text{MPa}$ 的 Ar 气氛下， $723\text{K}\sim 1273\text{K}$ 恒温扩散 $1\sim 6$ 小时，使催化剂金属形成 Mg_2Ni 或 Mg_2Cu 或 TiNi 、 Ti_2Ni 或 TiFe 等储氢合金或储氢合金混合物，从而获得储氢合金/碳纳米管的复合储氢合金材料。经 SEM、XRD 和 TEM（透射电镜，样品经超声波处理）分析测试证实为储氢合金/碳纳米管复合储氢合金材料。

(B) 以共沉淀还原法制备储氢合金的前驱体 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 10\text{NiO}$ 、 $\text{Mm}_2\text{O}_3\cdot 10\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2\cdot \text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2\cdot 0.5\text{NiO}$ 和 $\text{TiO}_2\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等复合金属氧化物为制备碳纳米管催化剂前驱体。同 (A) 所述步骤进行，得到碳纳米管和催化剂金属 Ni 、 Co 或 Fe 及 La_2O_3 或 Mm_2O_3 或 TiO_2 混合物。将此混合物与计量的 CaH_2 或 Ca 充分混合，在氢气流中升温至 $973\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，保温 $1\sim 5$ 小时，冷却至室温，所得产物经水洗——1%醋酸洗——水洗至中性，真空干燥，得到储氢合金/碳纳米管复合材料。经 SEM、XRD 和 TEM（透射电镜，样品经超声波处理）分析测试证实为储氢合金/碳纳米管复合材料。

3) 储氢合金与碳纳米管直接机械复合制备储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

储氢合金可选稀土镍系 (AB_5 型)、锆基或钛基 Laves 相系 (AB_2 型)、钛镍系和钛铁系 (AB 型)、镁基合金 (A_2B 型) 和非晶合金的任一种 (或两种以上) 二元或多元储氢合金。储氢合金粒度 $< 70\mu\text{m}$ 。

经表面处理（如碱溶液或无机盐溶液）的储氢合金后与碳纳米管在真空或氩气或氢气气氛下或在处理溶液（包括碱溶液、无机盐溶液或有机溶液等）下机械球磨复合。机械球磨时间控制在 10 分钟至 3 小时之间。碳纳米管制备采用 Ni、Co、Fe、Cu 等金属任一种或金属混合物为催化剂，碳氢化合物裂解，反应气体为 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 等。经 SEM 或 XRD 和 TEM（透射电镜，样品经超声波处理）分析测试，产物为储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

本发明所述所述碱溶液包括 KOH 或 NaOH 的水溶液，溶液浓度为 $0.5\sim 8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液中含有硼氢化物（K 或 Na），硼氢化物（K 或 Na）的浓度为 $0.0\sim 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；所述无机盐溶液包括含有阴离子为：氟离子、氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子、柠檬酸根离子或和次亚磷酸根离子，阳离子为 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Pd^{2+} 离子的无机盐溶液，其中阴离子浓度为 $0.01\sim 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阳离子浓度为 $0.01\sim 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所述有机溶液是四氢呋喃、环己二烯、环己烯、环己烷、甲苯、苯等。

实现本发明的最佳方式

实施例 1

将高频炉冶炼的 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}$ 粉碎至 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ，在 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中室温下处理 30 分钟后，真空干燥，即得所制备的合金催化剂试样。储氢合金/碳纳米管复合储氢材料的制备是在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 1g 合金催化剂在氢气气氛下升温至 873K，稳定 20 分钟后，通入流速 $10\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ 的甲烷，反应 60 分钟后停止，在 H_2 气氛下降温至室温，收集产物，碳纳米管产量为 0.2g。在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能，其储氢容量为 2.5wt%。

实施例 2

将 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NiCl_2 及 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LaCl_3 水溶液按体积比 5:1 混合均匀, 在不断搅拌下缓慢加入 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液, 生成沉淀。反复采用二次蒸馏水洗涤至水层无氯离子, 过滤后, 于烘箱中在 373K 下烘干, 即得所制备的催化剂前驱体试样。碳纳米管的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 5g 催化剂在氢气气氛下升温至 923K, 稳定 30 分钟后, 通入流速 $20\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ 的甲烷, 反应 30 分钟后停止, 收集产物, 将此产物与 CaH_2 按质量比为 1:1.1 混合放入固定床气体连续流动反应式装置进行反应, 在氢气气氛下升温至 1223K, 恒温 4 个小时。迅速冷却产物至室温, 收集产物。将此产物用蒸馏水洗涤至中性, 真空干燥, 得到产物, 储氢合金与碳纳米管重量比为 2/1。在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能, 其储氢容量为 4.5wt%。

实施例 3

将电弧炉冶炼的 $\text{ZrV}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 粉碎至 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$, 然后在 343K 下 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NiF}_2/\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中处理 0.5 小时即得所制备的合金催化剂试样。储氢合金/碳纳米管复合储氢材料的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 1g 催化剂在氢气气氛下升温至 873K, 稳定 10 分钟后, 通入流速 $15\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ 的甲烷, 反应 60 分钟后停止, 在 H_2 气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 0.4g。在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能, 其储氢容量为 3.8wt%。

实施例 4

将电弧炉冶炼制备的 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金粉碎至 $50\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$, 然后在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NiF}_2/\text{NH}_4\text{F}/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液中球磨 (行星式球磨机) 70 小时即得所制备的超细合金催化剂试样。储氢合金/碳纳米管复合储氢材料的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 1g 催化剂在氢气气氛下升温至 973K, 稳定 10 分钟后, 通入流速

25ml/cm².min 的甲烷，反应 60 分钟后停止，在 H₂ 气氛下降温至室温，收集产物，碳纳米管产量为 0.3g。在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能，其储氢容量为 3.1wt%。

实施例 5

将 Mg₂Ni 合金粉碎至 50μm~70μm，然后在氩气气氛条件下球磨 70 小时即得所制备的非晶合金催化剂试样。储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 1g 催化剂在氩气气氛下升温至 823K，通入流速 30ml/cm².min 的乙炔，反应 60 分钟后停止，在 H₂ 气氛下降温至室温，收集产物，碳纳米管产量为 0.6g。在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能，其储氢容量为 5.2wt%。

实施例 6

将 ZrV_{0.2}Mn_{0.6}Ni_{1.2} 合金粉碎至 50μm~70μm，然后在 0.5mol.L⁻¹ NiF₂/NH₄F 溶液中球磨 40 小时即得所制备的超细合金试样，再加入管径为 5~20nm 的碳纳米管，储氢合金与碳纳米管的重量比为 1/2，球磨时间为 30 分钟，产物洗涤后真空干燥。产物在标准 Sievert's 反应装置中测定其气固储氢性能，其储氢容量为 3.4wt%。

工业应用性

本发明的储氢合金/碳纳米管复合储氢材料结合了现有的两类储氢材料的优点，即储氢合金的高催化活性和碳纳米管的高储氢容量，其性能稳定，是一种新型的高容量复合储氢材料，可广泛应用于氢的规模化储运、燃料电池的氢源、镍氢电池、氢的提纯以及有机加氢催化等方面，具有很好的工业应用前景。

权利要求

1. 一种复合储氢材料，

其特征在于，该复合储氢材料包括储氢合金和碳纳米管，其中储氢合金的重量含量范围为 1~90%。

2. 根据权利要求 1 的复合储氢材料，

其特征在于，所述储氢合金是稀土镍系 AB_5 型、锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB_2 型、钛镍系或钛铁系 AB 型、镁基合金 A_2B 型、或者非晶合金的任一种或两种以上的二元或多元储氢合金；

储氢合金中稀土镍系 AB_5 型合金组成为： $LNi_{n-x-y-z}Co_xN_yM_z$ ，其中 L 为混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，N 和 M 分别为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn， $4 \leq n \leq 6$ ， $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 2$ ；锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB_2 型合金组成为： $KNi_{a-b-c-d}V_bG_cJ_d$ ，其中 K 为 Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，G 和 J 分别为 Co、Mn、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn， $1.2 \leq a \leq 2.8$ ， $0 \leq b \leq 2$ ， $0 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq d \leq 2$ ；钛镍系或钛铁系 AB 型合金组成为： $HNi_{m-k-j}Fe_kP_j$ ，其中 H 为 Zr、Hf，P 为 Co、Mn、V、Cr、Al、Cu、Zn、Sn， $0.6 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq k \leq 1.5$ ， $0 \leq j \leq 1$ ；镁基合金 A_2B 型合金组成为： $Mg_{g-f}E_fNi_{1-p-q}Co_pT_q$ ，其中 E 为 Ca、Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，T 为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn， $0.8 \leq g \leq 2.5$ ， $0 \leq f \leq 1$ ， $0 \leq p \leq 0.6$ ， $0 \leq q \leq 0.6$ ；

非晶合金为包括以上稀土镍系 AB_5 型、锆基或钛基 Laves 相系 AB_2 型、钛镍系和钛铁系 AB 型、镁基合金 A_2B 型的任一种或两种以上的二元或多元非晶合金。

3. 根据权利要求 1 的复合储氢材料，

其特征在于，所述碳纳米管是单壁纳米管或多壁纳米管，碳纳米管外径为 0.5~150nm。

4. 权利要求 1 的复合储氢材料的制备方法，

其特征在于，以合金粒度 $<70\mu\text{m}$ 的储氢合金为催化剂，在碱溶液或无机盐溶液中经表面处理使储氢合金表面获得纳米级的催化点；将催化剂在氢气流下升温至 $523\text{K}\sim 1073\text{K}$ ，保持 $10\sim 70$ 分钟后调温到 $673\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，换成反应气体碳氢化合物或 CO ，流速 $2\sim 40\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ，反应 $10\sim 70$ 分钟后停止加热并降至室温，得到储氢合金/碳纳米管复合储氢材料。

5. 权利要求1的复合储氢材料的制备方法，

其特征在于，以含有 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cu 金属任一种或金属混合物为催化剂前驱体，将该催化剂前驱体放在固定床气体连续流动式反应装置中，在氢气流下升温至 $523\text{K}\sim 1073\text{K}$ ，保持 $0.5\sim 5$ 小时后调温至 $673\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，换成反应气体碳氢化合物或 CO ，流速 $2\sim 40\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ，反应 $10\sim 70$ 分钟后停止加热并降温，得到碳纳米管和催化剂金属的混合物，将该混合物与镁、钛、锆或稀土金属或混合稀土金属粉末直接在 $0.2\sim 0.8\text{MPa}$ 的 Ar 气氛下， $723\text{K}\sim 1273\text{K}$ 恒温扩散 $1\sim 6$ 小时，降至室温，得到储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

6. 权利要求1的复合储氢材料的制备方法，

其特征在于，以由包括 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 10\text{NiO}$ 、 $\text{Mm}_2\text{O}_3\cdot 10\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2\cdot \text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2\cdot 0.5\text{NiO}$ 和 $\text{TiO}_2\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的复合金属氧化物为催化剂前驱体，将该催化剂前驱体放在固定床气体连续流动式反应装置中，在氢气流下升温至 $523\text{K}\sim 1073\text{K}$ ，保持 $0.5\sim 5$ 小时后调温至 $673\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，换成反应气体碳氢化合物或 CO ，流速 $2\sim 40\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ，反应 $10\sim 70$ 分钟后停止加热并降温，得到含有碳纳米管和催化剂金属 Ni 、 Co 或 Fe 及 La_2O_3 或 Mm_2O_3 或 TiO_2 金属氧化物的混合物，将此混合物与计量 CaH_2 或 Ca 充分混合，在氢气流中升温至 $973\text{K}\sim 1273\text{K}$ ，保温 $1\sim 5$ 小时，降至室温，所得产物经水洗——1%醋酸洗——水洗至中性，真空干燥，制备得到储氢合金/碳纳米管的复合储氢材料。

7. 根据权利要求 4、5 或 6 的复合储氢材料的制备方法，其特征在于，所述碳氢化合物为 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 或 C_6H_6 。

8. 权利要求 1 的复合储氢材料的制备方法，其特征在于，将储氢合金与碳纳米管在真空或氩气或氢气气氛下或在碱溶液或无机盐溶液或有机溶液中机械球磨复合，机械球磨时间控制在 10 分钟到 3 小时之间。

9. 根据权利要求 4 或 8 的复合储氢材料的制备方法，其特征在于，所述碱溶液是 KOH 或 NaOH 的水溶液，溶液浓度为 $0.5 \sim 8 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶液中含有硼氢化物(硼氢化钾或硼氢化钠)，硼氢化物的浓度为 $0.0 \sim 2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所述无机盐溶液中包括含有阴离子为：氟离子、氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子、柠檬酸根离子或和次亚磷酸二氢根离子，阳离子为 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Pd^{2+} 离子的无机盐溶液；阴离子浓度为 $0.01 \sim 2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，阳离子浓度为 $0.01 \sim 2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

10. 根据权利要求 8 的复合储氢材料的制备方法，其特征在于，所述有机溶液是四氢呋喃、环己二烯、环己烯、环己烷、甲苯、苯。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN00/00484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C22C19/00.14/00.16/00.23/00.1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C22C19/00-19/05.14/00.16/00.23/00-23/06.1/00-1/10.C01B31/00-31/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 96/31633A1 96,10,10 | 1-2 |
| A | JP 11-335770A 99,12,7 | 1-2 |
| A | JP 5-101821A 93,4,23 | 1-2 |
| A | JP 9-302436A 97,11,25 | 1-2 |
| A | CN 1170631A 98,1,21 | 1,3-7 |
| A | CN 1236731A 99,12,1 | 1,3-6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
19.Feb.2001(19.02.01)

Date of mailing of the international search report
01.3.2001 (01.03.01)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
Wang, Huaidong
Telephone No. 86-10-62093875

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN00/00484

WO A1 96/31633

10/10/96

EP A 765947

2/4/97

JP A 8530186

29/7/97

US A 5817222

6/10/98

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN00/00484

A. 主题的分类

IPC7 C22C19/00.14/00.16/00.23/00.1/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC7 C22C19/00-19/05.14/00.16/00.23/00-23/06.1/00-1/10.C01B31/00-31/14

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求编号 |
|------|------------------------|-----------|
| A | WO 96/31633A1 96.10.10 | 1-2, |
| A | JP 11-335770A 99.12.7 | 1-2 |
| A | JP 5-101821A 93.4.23 | 1-2 |
| A | JP 9-302436A 97.11.25 | 1-2 |
| A | CN 1170631A 98.1.21 | 1,3-7 |
| A | CN 1236731A 99.12.1 | 1,3-6 |

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

01.2.19

国际检索报告邮寄日期

01. 3A 2001 (01.03.01)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

电话号码: 86-10-62093875

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN00/00484

| 检索报告中引用的 专利文件 | 公布日期 | 同族专利成员 | 公布日期 |
|------------------|----------|--------------|---------|
| WO A 96/31633 | 96.10.10 | EP A 765947 | 97.4.2 |
| | | JP A 8530186 | 97.7.29 |
| | | US A 5817222 | 98.10.6 |